DERWENT-ACC-NO:

1988-244694

DERWENT-WEEK:

198835

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

· . .

Fading resistant heat-sensitive recording

sheet - has

colouring layer comprising colourant and

developer and

top coat contg. propylene glycol alginate, and

propylene

glycol alginate, etc.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0004950 (January 14, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 63173685 A July 18, 1988 N/A

005 N/A

JP 93062600 B September 8, 1993 N/A

005 B41M 005/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

APPL-DATE

JP 63173685A N/A 1987JP-0004950

January 14, 1987

JP 93062600B N/A 1987JP-0004950

January 14, 1987

JP 93062600B Based on JP 63173685

N/A

INT-CL (IPC): B41M005/18, B41M005/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63173685A

BASIC-ABSTRACT:

Recording sheet has (A) heat-sensitive colouring layer comprising (a) colouring

agent and (b) colour developing agent and (B) over coat layer comprising (c)

propylene glycol alginate and (d) propylene glycol alginate and water soluble

3/31/06, EAST Version: 2.0.3.0

polymer and/or sparingly water soluble polymer, on a base material in this order.

Esterification degree of propylene glycol alginate is 5-100% (20-90%). Over

coat layer thickness is 0.2-8 (0.5-5) microns. Colouring agent is, e.g.,

2-anilino-3-methyl-6 -diethyleminofluoran, crystal violet lactone, benzoyl

leuco methylene blue, etc. Colour developing agent is, e.g., poctylphenol,

p-tert-butyl phenol, Novolak phenolic resin, dimethyl 4-hydroxyphthalate, etc.

Water soluble polymer is, e.g., methyl cellulose, methoxy cellulose, HEC, C1C,

<u>PVA,</u> PVP, polyacrylamide, starch, casein, gelatin, etc. Sparingly water soluble

polymer is, e.g., polyvinyl acetate, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer,

polystyrene, polturethane, etc.

USE/ADVANTAGE - The recording sheet is used tor facsimiles, computer output,

train tickets, labels, etc. The recording sheet prevents fading by plasticiser and oil. etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FADE RESISTANCE HEAT SENSITIVE RECORD SHEET COLOUR LAYER COMPRISE

COLOUR DEVELOP TOP COAT CONTAIN PROPYLENE GLYCOL ALGINATE

PROPYLENE

GLYCOL ALGINATE

DERWENT-CLASS: A89 E14 E24 G05 P75

CPI-CODES: A10-E07; A12-L05A; E06-A02B; E06-A03; E06-F04; E26-B;

E26-C;

G06-F08;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

D011 D013 D014 D016 D022 D023 D029 D041 D111 D210

D601 F011 F423 F433 G010 G011 G013 G019 G030 G100

G111 G563 H1 H102 H103 H141 H142 H143 H181 H201

H581 H601 H602 H641 J5 J521 L9 L942 M113 M116

M119 M122 M125 M129 M143 M149 M210 M211 M212 M214

```
M215 M231 M232 M240 M272 M273 M281 M282 M283 M312
    M320 M321 M332 M342 M383 M391 M412 M511 M512 M520
    M521 M530 M531 M532 M540 M541 M781 M903 Q318 Q339
    R043
    Ring Index
    05935
    Registry Numbers
    3102R 1678D
Chemical Indexing M3 *03*
    Fragmentation Code
    D011 D013 D014 D016 D022 D023 D029 D041 D111 D210
    D601 F011 F423 F433 G010 G011 G013 G019 G030 G100
                  H102 H103 H141 H142 H143 H181 H201
    G111 G563 H1
    H581 H601 H602 H641 J5
                             J521 L9
                                       L942 M113 M116
    M119 M122 M125 M129 M143 M149 M210 M211 M212 M214
    M215 M231 M232 M240 M272 M273 M281 M282 M283 M312
    M320 M321 M332 M342 M383 M391 M412 M511 M512 M520
    M521 M530 M531 M532 M540 M541 M781 M903 Q318 Q339
    R043
    Ring Index
    06980
    Registry Numbers
    3102R 1678D
Chemical Indexing M3 *05*
    Fragmentation Code
    D011 D012 D014 D016 D022 D023 D029 D120 D602 E800
    G010 G011 G012 G013 G019 G100 H1
                                       H102 H103 H142
   H143 H181 H201 H211 H341 H541 H600 H641 J011 J331
   M121 M132 M150 M210 M211 M240 M272 M273 M281 M282
   M283 M311 M320 M321 M343 M373 M391 M412 M414 M510
   M511 M512 M520 M530 M531 M533 M540 M781 M903 O318
   Q339 R043
   Ring Index
    04565
   Registry Numbers
    3102R 1678D
Chemical Indexing M4 *02*
   Fragmentation Code
   D011 D013 D014 D016 D022 D023 D029 D041 D111 D210
   D601 F011 F423 F433 G010 G011 G013 G019 G030 G100
   G111 G563 H1
                  H102 H103 H141 H142 H143 H181 H201
   H581 H601 H602 H641 J5
                             J521 L9
                                       L942 M113 M116
   M119 M122 M125 M129 M143 M149 M210 M211 M212 M214
   M215 M231 M232 M240 M272 M273 M281 M282 M283 M312
   M320 M321 M332 M342 M383 M391 M412 M511 M512 M520
   M521 M530 M531 M532 M540 M541 M781 M903 Q318 Q339
   R043 W003 W030
```

Ring Index 05935 Registry Numbers 3102R 1678D

. .,. . .

# Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

D011 D013 D014 D016 D022 D023 D029 D041 D111 D210

D601 F011 F423 F433 G010 G011 G013 G019 G030 G100

G111 G563 H1 H102 H103 H141 H142 H143 H181 H201

H581 H601 H602 H641 J5 J521 L9 L942 M113 M116

M119 M122 M125 M129 M143 M149 M210 M211 M212 M214

M215 M231 M232 M240 M272 M273 M281 M282 M283 M312

M320 M321 M332 M342 M383 M391 M412 M511 M512 M520

M521 M530 M531 M532 M540 M541 M781 M903 Q318 Q339

R043 W003 W030

Ring Index

06980

Registry Numbers

3102R 1678D

# Chemical Indexing M4 \*06\*

Fragmentation Code

D011 D012 D014 D016 D022 D023 D029 D120 D602 E800

G010 G011 G012 G013 G019 G100 H1 H102 H103 H142

H143 H181 H201 H211 H341 H541 H600 H641 J011 J331

M121 M132 M150 M210 M211 M240 M272 M273 M281 M282

M283 M311 M320 M321 M343 M373 M391 M412 M414 M510

M511 M512 M520 M530 M531 M533 M540 M781 M903 Q318

Q339 R043 W003 W030

Ring Index

04565

Registry Numbers

3102R 1678D

## POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0209 0218 0231 0304 0619 0761 3164 0787 0789 0906 1277 1294 3198

3200 3202 1986 1989 1999 2007 2575 2654 2718 2726 2809 2814

Multipunch Codes: 014 034 04- 040 055 056 061 062 063 066 067 074 076

086 101

140 150 231 239 240 244 245 252 256 259 27& 443 477 52& 532 537 54&

56& 575 596

63& 658 659 688 720

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-109290 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1988-186033

3/31/06, EAST Version: 2.0.3.0

#### ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 173685

@Int\_Cl\_1

. ...

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988) 7月18日

B 41 M 5/18

101

E - 7447 - 2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

図発明の名称 感熱記録シート

> 创特 願 昭62-4950

223出 願 昭62(1987)1月14日

砂発 明 者 野村

正 治 埼玉県蓮田市蓮田211

砂発 明 者 岩本 個発 明 者 泉 和

博 文 東京都北区志茂3-26-8 薫 広島県深安郡神辺町湯野1000-42

⑦発 明 者 白岩

広島県福山市赤坂町1763

坴 人 卯出 願 人 日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

30代 理 人 弁理士 竹田 和彦

1. 発明の名称

患熱配録シート

2. 存許請求の範囲

発色性物質と験発色性物質を厳時発色させ得る 顕色性物質を主要成分とする感熱発色層を支持体 上に形成した感熱配録シートにかいてこの感熱発

- (1) アルギン酸プロピレングリコールエステル Z H
- (2) アルギン酸プロピレングリコールエステル と水形性高分子化合物及び/又は水に難溶性 の高分子化合物との混合物

からなるオーバーコート層を設けた事を特徴とす る感熱配録シート

5. 発明の詳細な説明

「竜菜上の利用分野」

本発明は感熱配録シートに関し更に詳しくは 発色画像の安定性に優れた感熱記録シートに関す

るものである。

「従来の技術」

無色又は淡色の発色性物質と放発色性物質を 熱時発色させりる顕色性物質を利用した感熱配録 シートは特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号、特公昭 4 5 -14039号等に記載され広く実用化されている。 通常感熱記録シートはロイコ染料とフェノール性 物質等の顕色剤をそれぞれ微粒子状に分散化後、 両者を混合し、とれに結合剤、増感剤、充塡剤、 滑剤等の助剤を添加して塗液とし、紙、フィルム、 合成紙等の支持体に造布したものであり加熱によ りロイコ染料と顕色剤の一方又は両者が潜融、接 触して起とる化学反応により発色配録を得るもの である。この様な発色配録を得るにはサーマルへ **ッドを内蔵したサーマルブリンター等が用いられ** る。感激配量は他の配録方式と比較して(1)配録時 **に騒音が出ない(2) 現像、定着等の必要がない。(5)** メインテナンスフリーである(4) 機械が比較的安価 である等の特徴によりファクシミリ分野、コンピ ユーターのアウトブツト、電卓等のブリンター分

野、医療計測用のレコーダー分野、自動券売機分野、感熱配録型ラベル分野等に広く用いられている。

しかしながら、 との様なロイコ 染料とフェノール 性物質等の組合せになる感熱配録 シートは可塑剤、 油脂類との接触により発色画像部が退色 ( 耐可塑 剤性 ) するという欠点がある。

「発明が解決しようとする問題点」

発色性物質と類色性物質を主要成分とする感 熱発色層を支持体に形成した感激配録シートを用いる感熱配録法において得られた発色画像が可塑 剤、油脂類等によって退色を起すことのないよう な感熱配録シートの開発が望まれている。

「問題点を解決するための手段」

本発明者らは前記したような感熱記録シートの欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、発色性物質と顕色性物質を主要成分とする感熱発色層を支持体上に形成した感熱配録シートにかいてこの感熱発色層上に(1) アルギン酸プロピレングリコールエステル又は(2) アルギン酸プロピレングリコ

ール、カルボキシ蕎変性ポリピニールアルコール、アクリル酸・ステレン共産合物のアルカリ塩、ポリピニルでのサン、ポリアクリルアミド、ポリアクリルで、デンブン及びその誘導体、カゼイン、ゼラテン、ステレンー無水マレイン酸共産合体のアルカリ塩、イソ(又はジイソ)プテレンー無分子ルカリ塩、インではジイソ)カチン・海性の高分子化合物又はポリカシン・ステレン、ポリアクリル酸エステル、ポリカシン・スナレンがあげられる。

本発明のオーバーコート層は前記したアルギン酸プロピレングリコールエステル又はこれと水器性高分子又は/及び水に難器性高分子化合物とからそれらの水溶液又は水系エマルジョンとして造液を作成し例をばコーターで感熱記録層上に強付することによってえられる。

このオーパーコート層の厚さは通常 0.2 μ ~ 8μ.

ールエステルと水溶性高分子化合物及び/又は水 に離溶性の高分子化合物との混合物からなるオーバーコート層を設ける事によって消配したような 感熱配録シートの欠点が改善されることを見出し 本発明を完成させた。

本発明で用いられるアルギン酸のカルボキシル基をブロピレンオキサイドと化学的に反応させたエステル化物である。エステル化度は5-100多のものが本発明の目的のために使用されりるが、エステル化度が低いと耐水性が弱くなり、感熱にみなる等の欠点を生じる。又、エステル化度のあると動可避剤性が悪くなってくるといり欠点を生じるためエステル化度は20~90多のものが好ましい。

又水帮性高分子化合物又は水に難溶性の高分子化合物の具体例としてはメテルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエテルセルロース、
カルボキシメテルセルロース、ボリビニルアルコ

好ましくは 0.5~5 µの厚さであり、0.2 µ以下であると、耐可塑剤性の改善が充分ではなく又 8 µ以上では発色感度の低下が生するかそれがある。 次に本発明のオーバーコート層を設けるべき感熱記録シートにつき述べる。 この感熱記録シートはそれ自体公知のものであり普通発色性物質、類色性物質及び必要により結合剤、充填剤、その他の添加物質から調製された強液を紙、フィルム、合成紙等に強布したものである。

ことに発色性物質としてはキサンテン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロピラン系化合物、グフェニルメタン系化合物、テアジン系化合物、フルオレン系化合物などが用いられるがその具体的な例をあげる。

キサンテン系化合物としての2-アニリノー5-メテルー6-ジェテルアミノフルオラン、2-アニリノー5-メテルー6-(メテルシクロヘキシルアミノ)-フルオラン、2-アニリノー5-メテルー6-(エテルイソペンテルアミノ)フルオラン、2-アニリノー5-メテルー6-ジプテル

アミノフルオラン、 2 - ( p-クロロアニリノ ) - 5 - メチルー 6 - ジエチルアミノフルオラン、 2-(アーフルオロアニリノ) - 3 - メテルー 6 ージエチルアミノフルオラン、2ーアニリノー3 ーメテルーもー(Dートルイジノエテルアミノ) フルオラン、2-(p-トルイジノ)-5-ょチ ルーもージエテルアミノフルオラン、 2 - ( 0 -クロロアニリノ ) ー 6 ー ジプテルアミノフルオラ ン、2-(o-フルオロアニリノ)-6-ジェテ ルプミノフルオラン、 2 - ( 0 - フルオロアニリ ノ)-6-ジプテルアミノフルオラン、2-丁ニ リノー3ーメテルー6~ピペリジノフルオラン、 2-アニリノーミーメテルー 6 - ピロリジノフル オラン、2-エトキシエテルアミノ-5-1ロロ - 6 - ジェテルアミノフルオラン、 2 - アニリノ ー3ークロロー6ージェテルアミノフルオラン。 2ークロローもージエテルアミノフルオラン、 2 ーメテルー6ージエテルアミノフルオラン等。ト リアリールメタン系化合物としての 5,5 ーピス( Dージメテルアミノフエニル ) ー 6 ージメチルア

ミノフタリド(別名: クリスタルバイオレットラクトン)、 5,5 ーピスー(Dーツメテルアミノフエニル) フタリド、 5 ー(Dーツメテルアミノフエニル) ー 3 ー(1,2 ージメテルアミノインドールー 5 ーイル) フタリド等、スピロージナフトールー 5 ーイル) フタリド等、スピロージナフトー 8'ーメトー 6'ーニトロー 8'ーメトキシスピロ(インドリンー 2,2'ーベンソビラン)、 等、 ジフエニルメタン系化合物としてンメイのリーへのベンソイルロイコメテレンブルー・、クロスエールーロイコオーラミン、テレンブルー・、クロスエールーロイコオーラミン、テレンブルー・、アルオレン系化合物としての 5,6 ーピス (ジメナルアミノ) フルオレンスピロ(9,3') ー 6'ージメテルアミノ) フルオレンスピロ(9,3') ー 6'ージィナルアミノフタリド等があげられ、これらのコー 4 独自しくは混合して用いられる。

又顔色性物質としては p - オクチルフェノール、p - tert - ブチルフェノール、p - フェニルフェノール、 1,1 - ピス(p - ヒドロキンフェニル) プロパン、 2,2 - ピス-(p - ヒドロキンフェニル) - ブロパン、 1,1 - ピス(p - ヒドロキンフ

エニル) シクロヘキサン、 4,4'ーチオピスフェノール、 4,4'ースルホニルジフェノール、 ピスー(5ーアリルー4ーヒドロキシフエニル) ースルホン、ノボラツク型フェノール機脂、 Pーヒドロキシ安息香酸 ペンジル、 Pーヒドロキシ安息香酸 ペンジル、 Pーヒドロキシケル。 5ーヒドロキシイソフタル酸 ジメテル。 5ーヒドロキシイソフタル酸 エテル。 3,5ージー tertープテルサリテル酸。 3,5ージーαーメテルペンジルサリテル酸等及び芳香族 カルボン酸に於てはその多価金属塩が挙げられる。

お合剤としてはメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエテルセルロース、カルがキシメチルセルロース、ポリピニルアルコール、アセトアセテル化ポリピニールアルコール、アクリル酸ステレン共産合物のアルカリ塩、ポリアクリルでは、オリアクリルでは、オリアクリルでは、カゼイン、ゼラテン、ステレン一無水マレイン酸共

重合体のアルカリ塩等の水溶性のもの又はポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリステレン、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、ステレン/ブタジエン/アクリル酸系共重合体等の非水溶性エマルジョンが用いられる。
元 項剤としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーポン、タルク、クレー、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、碳酸パリウム、ポリステレン物脂、尿来一ホルマリン物脂等がある。

増感剤としては、動植物性ワックス、ポリエテレンワックス、合成ワックスなどのワックス類や高級脂肪酸、高級脂肪酸でミド、高級脂肪酸金属塩、芳香族アミンのアセテル化物、芳香族エーテル化合物、ピフェニル誘導体等常温で固体であり80

で以上の融点を有するものが好ましい。

その他の添加物質としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等の滑剤、各種の界面活性剤、消泡剤等が必要

に応じて加えられる。

感熱発色層を設ける支持体としては紙、合成紙、 フイルム等が用いられる。

本発明の感熱記録シートはファクシミリ、コンピュータのアウトブット、電卓等のブリンター、医療計測用のレコーダー、自動券売機用切符、感熱配録型ラベル等に広く用いられる。又感熱配録シート支持体の感熱発色層と反対の面に磁気配録を設けた磁気配録キップ、カード等にも用いられる。

### 「実施伢」

本発明を実施例により更に具体的に説明する。
参考例(感熱記録紙の開製)

下配組成物より成る混合物を各々別々にサンドグラインダーを用いて平均粒径が 1 ~ 5 月になる様に粉砕、分散化して [A] ~ [C] 液を調製した。

[A] 液 2-(0-フルオロアニリノ)-6-ジェテルアミノフルオラン 2 5部

#### を得た。

#### 実施例 2

実施例1で用いたアルギン酸プロピレンクリコールエステルの代りにエステル化度 8 0 多のアルギン酸プロピレングリコールエステル ((株) 紀文フードケミファ製: ダックロイドLP) を使用した以外は実施例1と同様にして本発明の感熱配録シート(紙)を得た。

#### 実施例 3

下記 D で示される組成物を水に溶解して 5 多水溶液となしこれを用いて実施例 1 と同様にしてオーバーコートを行って本発明の感熱配録シートを得た。

実施例 3 において組成物 D を用いる代りに下記組成物 B を使用した以外は実施例 3 と同様にして本発明の感熱記録シート(紙)を得た。

(B) 液 ピス(3-Tリルー4-ヒトロキンフエニル)スルホン 1 2.7部
 2 5 ≸ P ▼ A 水 溶 液 1 6部
 水 7 1.5部

次いで [A] 液: [B] 液: [C] 液を 6 : 4 7 : 4 7 の割合で混合して感熱発色層形成液を調製し坪量約 5 0 タ / ㎡の上質無表面に乾燥固形分が 109/㎡となる機に強布、乾燥し感熱配母紙をえた。この感熱配母紙を用いて以下の実施例を実施した。

#### 実施例 1

アルギン酸プロピレンクリコールエステル ((株) 紀文フードケミフア製、ダックロイドリア、エステル化度 4 5 ± 5 多 )を水に溶解して塗工液となし前配参考例でえた感熱配乗紙に乾燥時の厚さが 2 μとなるようにパーコーターを用いて塗布し( オーパーコート)本発明の感熱配録シート(紙)

アルギン酸プロピレングリコールエステル [ (株)紀文フードケミフT製: ダンクロイド部別 8 部 自己架積性 アクリルエマルジョン (メタクリル酸アンモニウム塩ーアクリル酸エテルー 2 部 メタクリル酸メテル共進合体を主成分としたもの)

### 実施例 5

実施例 3 にかいて組成物 D を用いる代りに下記 組成物 P を使用した以外は実施例 5 と同様にして 本発明の感熱記録シート(紙)を得た。

アルギン酸プロピレングリコールエステル [ (株)紀文フードケミフ丁製: ダンクロイド当 F ] 7 部 無水マレイン酸・ステレン共重合物のアンモニウム塩 3 部

### 実施例 6

実施例 3 において組成物 D を用いる代りに下記 組成物 G を使用した以外は実施例 3 と同様にして 本発明の感熱記録シート(紙)を得た。

以上のようにして得た本発明の感熱配録シート(紙) と比較用として参考例でえたオーバーコート前の 感熱配母紙(比較例1)、参考例でえた感熱配母紙にカルボキシル基変性ポリピニールアルコール [(株)クラレ製 K L ー 3 1 8 ]を使用して乾燥 でなが 2 μになる機にオーバーコートしたものの比 い 数 変性ポリピニールアルコール [(株)クラレ戦 レ 本 変性ポリピニールアル フール ( (株) クラレ 製 スコードケミフア製、 ダックアルギン 以 た ひを使用して乾燥 で さが 2 μになる機にオーバーコートしたもの に サ で で で で で に な な で 性 能 は 験 を 実 施 した。 その 結果を 次 の 表に示す。

		発色濃度	耐可ソ剤性	耐水性
実施例	1	1-5 1	9 9	Δ
•	2	1.3 0	96	Δ
•	3	1.5 3	98	0
•	4	1.5 5	99	0
•	5	1 - 5. 1	98	0
,	6	1.3 3	99	0
比較例	1	1.5 3	2 5	_
,	2	1.3 8	7 5	0
	3	1.5 1	9 5	×

#### 「発明の効果」

発色性物質と熱時にこれを発色させ得る顕色性 物質を主要成分とする感熱配録シートにおいて発 色濃度をほとんど扱うことなく可塑剤による発色 画像の濃度低下を大幅に改善することが出来た。

特許出願人 日本化楽株式会社

#### (発色發度)

熱板を用いて140℃5秒間記録シートを押圧した時の発色濃度をマクベス反射濃度計 RDー 914で測定した。

### (耐可塑剂試験)

発色させた感熱配録紙を水中に盆温にて 2 4 時間放置した後指先で感熱配録紙をとすり オーバーコート 脳のヘガレ状態を観察した。×印はヘガレの程度のひどいもの、△印は一部ヘガレたもの、〇印はヘガレのないものを表した。

以上の比較試験より明らかなように本発明の感 熱配録シートは公知のものに比べ発色濃度をほと んどそこなうことなく耐可塑剤性にすぐれ、かつ 耐水性も良好である。